POLISHING LIQUID FOR METAL AND METHOD FOR POLISHING

Patent number:

JP2003068683

Publication date:

2003-03-07

Inventor:

KAMIGATA YASUO; HANEHIRO MASANOBU; AMANOKURA HITOSHI;

ANZAI SO

Applicant:

HITACHI CHEMICAL CO LTD

Classification:

- international:

H01L21/304; B24B37/00; C09K3/14; H01L21/306; H01L21/3205

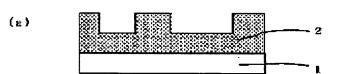
- european:

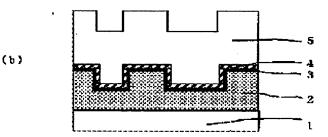
Application number: JP20010251684 20010822 Priority number(s): JP20010251684 20010822

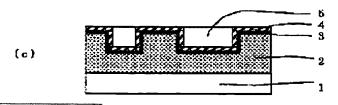
Report a data error here

Abstract of JP2003068683

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polishing liquid capable of rapidly polishing and high planarization, without bringing about interface release of a low permittivity insulating material layer, in polishing a metal suitable for a multilayer wiring manufacturing step using the low permittivity insulating film and a copper wiring, and to provide a method for polishing. SOLUTION: The polishing liquid for the metal comprises a metal oxidizer, a metal oxide dissolving agent, anticorrosives, water soluble polymer, and metal laminated film interface release inhibitor. The method for polishing comprises the steps of supplying the polishing liquid for the metal to a polishing cloth on a polishing platen, bringing the liquid into contact with a surface to be polished of a substrate 1 of a semiconductor chip having a metal laminated film formed to have a low permittivity material layer 2 and a copper layer 5, and relatively moving the surface to be polished and the polishing surface to polish the surface of the substrate 1.







Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁(JP)

(51) Int.Cl.7

)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-68683

(P2003-68683A)

テーマコード(参考)

(43)公開日 平成15年3月7日(2003.3.7)

| H01L 21/304 | 6 2 2 | H01L 21/304 | 622C 3C058 | |
|---------------|-----------------------------|-------------------|------------------|--|
| | 6 2 1 | | 621D 5F033 | |
| | 6 2 2 | | 622R 5F043 | |
| | | · | 6 2 2 X | |
| B 2 4 B 37/00 | | B 2 4 B 37/00 | н | |
| | 審査請求 | 未請求 請求項の数4 〇Ⅰ | , (全 7 頁) 最終頁に続く | |
| (21)出願番号 | 特願2001-251684(P2001-251684) | (71)出願人 000004455 | | |
| | | 日立化成工 | 类株式会社 | |
| (22)出願日 | 平成13年8月22日(2001.8.22) | 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 | | |
| | | (72)発明者 上方 康雄 | | |
| | | 茨城県日立1 | b東町四丁目13番1号 日立化 | |
| | | 成工業株式 | 会社山崎事業所内 | |
| | | (72)発明者 羽廣 昌信 | | |
| | | 茨城県日立1 | b東町四丁目13番1号 日立化 | |
| | | 成工業株式会 | 成工業株式会社山崎事業所内 | |
| | | (72)発明者 天野倉 仁 | | |
| | | 茨城県日立1 | 市東町四丁目13番1号 日立化 | |

FΙ

最終頁に続く

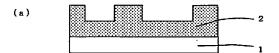
(54) 【発明の名称】 金属用研磨液及び研磨方法

(57)【要約】 (修正有)

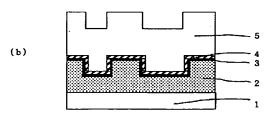
【課題】 低誘電率絶縁膜と銅配線を用いた多層配線製造工程に適する金属用研磨において、低誘電率絶縁膜材料層の界面剥離を生じることなく高速研磨と高平坦化を可能にする研磨液及び研磨方法を提供する。

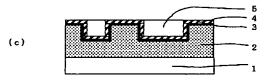
識別配号

【解決手段】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含む金属用研磨液と、該金属溶研磨液を研磨定盤上の研磨布に供給し、低誘電率絶材料層2及び銅層5を備えてなる金属積層膜が形成された半導体チップである基板1の被研磨面と接触させ、被研磨面と研磨面を相対的に動かすことにより基板1の表面を研磨する。



成工業株式会社山崎事業所内





【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食 剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含 む金属用研磨液。

1

【請求項2】 研磨圧力7kPaにおける研磨速度が1 00nm/min以下で、且つ研磨圧力14kPaにお ける研磨速度が400nm/min以上である請求項1 記載の金属用研磨液。

【請求項3】 金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食 剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含 10 む金属用研磨液を研磨定盤上の研磨布に供給し、金属積 層膜が形成された半導体チップである基板の被研磨面と 接触させ、被研磨面と研磨布を相対的に動かすととによ り、金属積層膜界面に働く応力を緩和させ且つ20kP a未満の研磨圧力で平坦化しながら基板表面を研磨する ととを特徴とする研磨方法。

【請求項4】 金属積層膜が低誘電率材料層及び銅層又 は銅合金層を備えてなる請求項3記載の研磨方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体デバイスの 配線形成工程の研磨に使用される金属用研磨液及び研磨 方法に関する。特に、低誘電率絶縁膜と銅配線を用いた 多層配線製造工程に適する金属用研磨液に関する。

[0002]

【従来の技術】近年、半導体集積回路(以下LSIと記 す)の高集積化、高性能化に伴って新たな微細加工技術 が開発されている。化学機械研磨(以下CMPと記す) 法もその一つであり、LSI製造工程、特に多層配線形 成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、 埋め込み配線形成において頻繁に利用される技術であ る。この技術は、例えば米国特許第4944836号公 報に開示されている。また、最近はLSIを高性能化す るために、配線材料として銅合金の利用が試みられてい る。しかし、銅合金は従来のアルミニウム合金配線の形 成で頻繁に用いられたドライエッチング法による微細加 工が困難である。そとで、あらかじめ溝を形成してある 絶縁膜上に銅合金薄膜を堆積して埋め込み、溝部以外の 銅合金薄膜をCMPにより除去して埋め込み配線を形成 する、いわゆるダマシン法が主に採用されている。との 技術は、例えば特開平2-278822号に開示されて いる。

【0003】銅合金等の金属CMPの一般的な方法は、 円形の研磨定盤(プラテン)上に研磨バッドを貼り付 け、研磨パッド表面を金属用研磨液で浸し、基体の金属 膜を形成した面を押し付けて、その裏面から20kPa より高い圧力(以下研磨圧力と記す)を加えた状態で研 磨定盤を回し、研磨液と金属膜の凸部との機械的摩擦に よって凸部の金属膜を除去するものである。

には酸化剤及び固体砥粒からなっており必要に応じてさ らに酸化金属溶解剤、保護膜形成剤が添加される。まず 酸化剤によって金属膜表面を酸化し、その酸化層を固体 砥粒によって削り取るのが基本的なメカニズムと考えら れている。凹部の金属表面の酸化層は研磨パッドにあま り触れず、固体砥粒による削り取りの効果が及ばないの で、СМРの進行とともに凸部の金属層が除去されて基 体表面は平坦化される。との詳細についてはジャーナル ・オブ・エレクトロケミカルソサエティ誌の第138巻 11号(1991年発行)の3460~3464頁に開 示されている。

【0005】CMPによる研磨速度を高める方法として 酸化金属溶解剤を添加することが有効とされている。固 体砥粒によって削り取られた金属酸化物の粒を研磨液に 溶解(以下エッチングと記す)させてしまうと固体砥粒 による削り取りの効果が増すためであるためと解釈でき る。酸化金属溶解剤の添加によりCMPによる研磨速度 は向上するが、一方、凹部の金属膜表面の酸化層もエッ チング(溶解)されて金属膜表面が露出すると、酸化剤 20 によって金属膜表面がさらに酸化され、これが繰り返さ れると凹部の金属膜のエッチングが進行してしまう。と のため研磨後に埋め込まれた金属配線の表面中央部分が 皿のように窪む現象 (以下ディッシングと記す) が発生 し平坦化効果が損なわれる。これを防ぐためにさらに保 護膜形成剤が添加される。保護膜形成剤は金属膜表面の 酸化層上に保護膜を形成し、酸化層の研磨液中への溶解 を防止するものである。との保護膜は固体砥粒により容 易に削り取ることが可能で、CMPによる研磨速度を低 下させないことが望まれる。銅合金のディッシングや研 磨中の腐食を抑制し、信頼性の高いLSI配線を形成す るために、グリシン等のアミノ酢酸又はアミド硫酸から なる酸化金属溶解剤及び保護膜形成剤としてBTAを含 有する金属用研磨液を用いる方法が提唱されている。と の技術は、例えば特開平8-83780号に記載されて いる。

[0006]

30

【発明が解決しようとする課題】LSIをより高性能化 するためには、配線材料の低抵抗化に併せた絶縁材料の 低誘電率化が有効であり、配線材料のアルミニウム合金 から銅合金への変換に伴い、低誘電率絶縁材料の適用が 検討されている。一般に従来の酸化シリコン絶縁膜(比 誘電率4.1)に代わる低誘電率膜として種々の材料が 検討されているが、炭素を添加した酸化シリコンやベン ゼン環を有する有機高分子材料が有力となっている。ま たとれらの材料を多孔化し、さらに誘電率を下げる試み がなされている。しかし、これらの低誘電率材料は材料 自身の強度が低く、他種積層膜材料との密着力が低いた め、従来の金属用研磨液を使用し、通常CMP条件で研 磨を行うと界面で膜剥離が生じ、製品歩留まりが著しく 【0004】CMPに用いられる金属用研磨液は、一般 50 低化するという問題があった。そこで、このように材料

自身の強度が低く、他材料と密着力が低い低誘電率材料を使用した基体であっても、従来の酸化シリコンを用いた基体と同様に剥離の生じることなく研磨できる研磨液が求められていた。本発明は、低誘電率絶縁膜材料層の界面剥離を防止することを可能とする金属用研磨液及び研磨方法を提供するものである。

[0007]

1

}

【課題を解決するための手段】本発明は、次のものに関 すみ

- (1)金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性 10 高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含む金属用研 磨液。
- (2) 研磨圧力7kPaにおける研磨速度が100nm/min以下で、且つ研磨圧力14kPaにおける研磨速度が400nm/min以上である(1)記載の金属用研磨液。
- (3)金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含む金属用研磨液を研磨定盤上の研磨布に供給し、金属積層膜が形成された半導体チップである基板の被研磨面と接触させ、被研磨面と研磨布を相対的に動かすことにより、金属積層膜界面に働く応力を緩和させ且つ20kPa未満の研磨圧力で平坦化しながら基板表面を研磨することを特徴とする研磨方法。
- (4)金属積層膜が低誘電率材料層及び銅層又は銅合金 層を備えてなる(3)記載の研磨方法。

【0008】上記CMP研磨液を用いて、低誘電率材料 層及び銅層又は銅合金層を備えてなる金属積層膜の研磨 を行うと、研磨液中の金属積層膜界面剥離防止剤の働き により低誘電率材料層界面にかかる応力を緩和させると とができる。さらに、との金属積層膜界面剥離防止剤を 用いたことにより、別の効果として20kPa未満の研 磨圧力でも実用性のある研磨速度と高平坦化効率の両立 が可能となることが分かった。例えば、研磨圧力7kP aでは研磨速度が100nm/min以下と低く、研磨 圧力14kPaでは研磨速度が400nm/min以上 と高い特性を示す研磨液を用いると、印加される研磨圧 力が高い凸部では研磨が進み、研磨圧力が低い凹部では 研磨が抑制されるため、ディッシングを抑制した研磨を 行うことが可能である。しかも研磨圧力が14kPaと 低くてすむため、研磨膜と研磨布との摩擦力も低減され る。よって、上記金属積層膜界面剥離防止剤の働きに加 え、研磨圧力低減効果により、低誘電率材料層界面にか かる応力を著しく緩和させることができ、低誘電率絶縁 膜材料層の界面剥離を生じることのない研磨が可能とな る。

[0009]

【発明の実施の形態】本発明の金属用研磨液は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含有する。

【0010】金属の酸化剤としては、過酸化水素(H2O2)、硝酸、過ヨウ素酸カリウム、次亜塩素酸、オゾン水等が挙げられ、その中でも過酸化水素が特に好ましい。基体が集積回路用素子を含むシリコン基板である場合、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化物などによる汚染は望ましくないので、不揮発成分を含まない酸化剤が望ましい。但し、オゾン水は組成の時間変化が激しいので過酸化水素が最も適している。但し、適用対象の基体が半導体素子を含まないガラス基板などである場合は不揮発成分を含む酸化剤であっても差し支えない。

4

【0011】本発明で使用する酸化金属溶解剤は、水溶 性のものが望ましい。以下の群から選ばれたものの水溶 液が適している。ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉 草酸、2-メチル酪酸、n-ヘキサン酸、3,3-ジメ チル酪酸、2-エチル酪酸、4-メチルペンタン酸、n -ヘプタン酸、2-メチルヘキサン酸、n-オクタン 酸、2-エチルヘキサン酸、安息香酸、グリコール酸、 サリチル酸、グリセリン酸、シュウ酸、マロン酸、コハ 20 ク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン 酸、フタル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸等、及びそ れらの有機酸のアンモニウム塩等の塩、硫酸、硝酸、ア ンモニア、アンモニウム塩類、例えば過硫酸アンモニウ ム、硝酸アンモニウム、塩化アンモニウム等、クロム酸 等又はそれらの混合物等が挙げられる。これらの中では ギ酸、マロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸が好適で ある。

【0012】防食剤は、以下の群から選ばれたものが好 適である。ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾ トリアゾール、1-ジヒドロキシプロピルベンゾトリア ゾール、2,3-ジカルボキシプロピルベンゾトリアゾ ール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-カルボ キシル(-1H-)ベンゾトリアゾール、4-カルボキ シル (-1H-) ベンゾトリアゾールメチルルエステ ル、4-カルボキシル(-1H-) ベンゾトリアゾール プチルエステル、4-カルボキシル(-1H-)ベンゾ トリアゾールオクチルエステル、5-ヘキシルベンゾト リアゾール、[1,2,3~ベンゾトリアゾリル-1-メチル] [1, 2, 4-トリアゾリル-1-メチル] [2-エチルヘキシル]アミン、トリルトリアゾール、 ナフトトリアゾール、ビス[(1-ベンゾトリアゾリ ル)メチル]ホスホン酸等が挙げられる。その中でもべ ンゾトリアゾール、4-ヒドロキシベンゾトリアゾー ル、4-カルボキシル (-1H-) ベンゾトリアゾール ブチルエステル、トリルトリアゾール、ナフトトリアゾ ールが、低いエッチング速度を得る上で好ましい。 【0013】水溶性高分子としては、以下の群から選ば れたものが好適である。アルギン酸、ベクチン酸、カル

【0013】水溶性高分子としては、以下の群から選ばれたものが好適である。アルギン酸、ベクチン酸、カルボキシメチルセルロース、寒天、カードラン及びプルラン等の多糖類;グリシンアンモニウム塩及びグリシンナ

トリウム塩等のアミノ酸塩;ポリアスパラギン酸、ポリ グルタミン酸、ポリリシン、ポリリンゴ酸、ポリメタク リル酸、ポリメタクリル酸アンモニウム塩、ポリメタク リル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリマレイン酸、 ポリイタコン酸、ポリフマル酸、ポリ(p-スチレンカ ルボン酸)、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ア ミノポリアクリルアミド、ポリアクリル酸アンモニウム 塩、ポリアクリル酸ナトリウム塩、ポリアミド酸、ポリ アミド酸アンモニウム塩、ポリアミド酸ナトリウム塩及 びポリグリオキシル酸等のポリカルボン酸及びその塩: ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリ アクロレイン等のビニル系ポリマ等が挙げられる。但 し、適用する基体が半導体集積回路用シリコン基板など の場合はアルカリ金属、アルカリ土類金属、ハロゲン化 物等による汚染は望ましくないため、酸もしくはそのア ンモニウム塩が望ましい。基体がガラス基板等である場 合はその限りではない。その中でもペクチン酸、寒天、 ポリリンゴ酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリル酸、ポ リアクリルアミド、ポリビニルアルコール及びポリビニ ルピロリドン、それらのエステル及びそれらのアンモニ ウム塩が好ましい。

【0014】金属積層膜界面剥離防止剤としては、以下 の群から選ばれたものが好適である。1,2,3-トリ アゾール、1, 2, 4 - トリアゾール、3 - アミノー1H-1, 2, 4-トリアゾール等の脂肪族アゾール; 2 ーメチルイミダゾール、4ーメチルイミダゾール、2ー エチルイミダゾール、2- (イソプロピル) イミダゾー ル、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾー ル等のイミダゾール; 2-チオヒダントイン、1-(o -トリル)-ビスグアニド、1H-1,2,3-トリア ゾロ[4,5-b] ピリジン、1,2,4-トリアゾロ [1,5-a] ピリミジン、3-メチル-5-ピラゾー ル、3,5-ジメチルピラゾール、1,3-ジフェニル グアニジン等のその他の含窒素化合物;2-メルカプト ベンゾチアゾール、2-[2-(ベンゾチアゾリル)] チオプチル酸、2-[2-(ベンゾチアゾリル)]チオ プロピオン酸、4、5-ジメチルチアゾール、2-アミ ノチアゾール等のチアゾール;ベンズイミダゾール-2 ーチオール、トリアジンジチオール、トリアジントリチ オール等のチオール;チオアセトアミド、チオベンズア ミド等のチオアミド; エチレンチオ尿素、プロピレンチ オ尿素等のチオ尿素;等が挙げられる。その中でも1H -1, 2, 3-トリアゾロ [4, 5-b] ピリジン、 1, 3-ジフェニルグアニジン、3,5-ジメチルピラ ゾール、4,5-ジメチルチアゾール、2-アミノチア ゾールがより好ましい。

【0015】金属の酸化剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤及び水の総量100gに対して、0.003mol~0.7molとするととが好ましく、

0. 03mol~0.5molとすることがより好ましく、0.2mol~0.3molとすることが特に好ましい。この配合量が0.003mol未満では、金属の酸化が不十分で研磨速度が低く、0.7molを超えると、研磨面に荒れが生じる傾向がある。

【0016】本発明における酸化金属溶解剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤及び水の総量100gに対して0~0.005molとすることが好ましく、0.0005mol~0.0025molとすることがより好ましく、0.0005mol~0.0015molとすることが特に好ましい。この配合量が0.005molを超えると、エッチングの抑制が困難となる傾向がある。

【0017】防食剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤及び水の総量100gに対して0.0001mol~0.05molとすることが好ましく0.003mol~0.005molとすることがより好ましく、0.0005mol~0.0035molとすることが特に好ましい。この配合量が0.0001mol未満では、エッチングの抑制が困難となる傾向があり、0.05molを超えると研磨速度が低くなってしまう傾向がある。

【0018】水溶性高分子の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤及び水の総量100gに対して0.001~0.3重量%とすることが好ましく0.003重量%~0.1重量%とすることがより好ましく0.01重量%~0.08重量%とすることが特に好ましい。この配合量が0.001重量%未満では、エッチング抑制において防食剤との併用効果が現れない傾向があり0.3重量%を超えると研磨速度が低下してしまう傾向がある。

【0019】水溶性高分子の重量平均分子量は500以上とすることが好ましく、1500以上とすることがより好ましく5000以上とすることが特に好ましい。重量平均分子量の上限は特に規定するものではないが、溶解性の観点から500万以下である。重量平均分子量が500未満では高い研磨速度が発現しない傾向にある。本発明では、水溶性高分子の重量平均分子量が500以上の重量平均分子量が異なる少なくとも2種以上を用いることが好ましい。同種の水溶性高分子であっても、異種の水溶性高分子であってもよい。

【0020】金属積層膜界面剥離防止剤の配合量は、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤及び水の総量100gに対して0.0001mol~0.05molとすることが好ましく0.0003mol~0.005molとすることがより好ましく、0.0005mol~0.00

(5)

20

35molとすることが特に好ましい。この配合量が 0.000lmol未満では、20kPa以下の研磨圧 力での研磨速度が低下する傾向があり、0.05mol を超えると界面剥離防止効果がなくなってしまう傾向が ある。

【0021】CMP研磨剤には、必要に応じてさらに砥粒を添加しても良い。砥粒としては、シリカ、アルミナ、セリア、チタニア、ジルコニア、ゲルマニア、炭化珪素等の無機物砥粒、ポリスチレン、ポリアクリル、ポリ塩化ビニル等の有機物砥粒が挙げられる。

【0022】本発明においては、表面に凹部を有する低誘電率絶縁膜を形成した基板上に、Ta, Ti、W等の高融点金属膜またはそれらの窒化物膜、続いて銅或いは銅合金膜を形成・充填する。この基板を上記研磨液でCMPすると、基板の凸部の金属膜が選択的にCMPされて、凹部に金属膜が残されて所望の導体バターンが得られる。

【0023】低誘電率材料は、膜強度が低く、層間密着

力も低い。したがって、低誘電率材料を使用した基板の CMP研磨に当たっては、低誘電率絶縁膜材料層の界面 剥離を防止するために低誘電率材料膜に印加される圧縮 応力、せん断応力を低くすることが必要があり、そのためにもできる限り研磨圧力を低くすることが望ましい。 【0024】研磨速度については、研磨圧力が7kPa以下の条件下では100nm/min以下であり、7~20kPaの範囲で研磨速度が急激に増大し400nm/min以上となることが好ましい。このように研磨速度が研磨圧力依存性を有する研磨液を用いて凹凸のある金属表面を研磨する場合、研磨圧力が高くなる凸部では研磨速度が高くなり、研磨圧力が低くなる凹部では研磨速度が低くなるため、平坦化が促進され、配線のディッ

シングを抑制するととができる。

)

【0025】基板としては、例えば図1(a)(b)に 示す様に、半導体基板すなわち回路素子と配線パターン が形成された段階の半導体基板、回路素子が形成された 段階の半導体基板等の半導体Si基板1の上に、低誘電 率絶材料層2、酸化珪素層3、バリアメタル層4を順に 形成し、最後に銅層5が表面に形成された基板が使用で きる。このような半導体基板上に形成された銅層5を上 記研磨剤で研磨するととによって、銅層5表面の凹凸を 解消し、図1(c)の様に半導体基板全面に渡って平滑 な面とする。具体的には、金属の酸化剤、酸化金属溶解 剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防 止剤を含む金属用研磨液を研磨定盤上の研磨パッドに供 給し、銅層5が形成された半導体チップである基板の被 研磨面と接触させて被研磨面と研磨パッドを相対運動さ せて基板表面を研磨する。金属層の凹凸を解消しながら 下層の金属層まで研磨することによって、埋め込んだ金 属層のみを残す。との際、ストッパーとなるバリアメタ

ジンが大きくなる。また、研磨時に傷発生が少ないことも必要である。ここで、研磨する装置としては、半導体基板を保持するホルダーと研磨布(パッド)を貼り付けた(回転数が変更可能なモータ等を取り付けてある)定盤を有する一般的な研磨装置が使用できる。

【0026】図2は本発明において使用するCMP装置例を示す概略図である。研磨定盤18の上に貼り付けられた研磨パッド17の上に、金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離10防止剤を含む金属用研磨液を供給し、半導体チップである基板13に形成された銅層14を被研磨面としてウェハホルダ11に貼り付け、銅層14を研磨パッドと接触させ、被研磨面と研磨パッドを相対運動、具体的にはウエハホルダ11と研磨定盤18を回転させてCMPすなわち基板の研磨を行う構造となっている。

【0027】研磨パッドとしては、一般的な不織布、発泡ポリウレタン、多孔質フッ素樹脂などが使用でき、特に制限がない。また、研磨パッドには研磨剤が溜まる様な溝加工を施すことが好ましい。研磨条件には制限はないが、定盤の回転速度は半導体が飛び出さない様に120rpm以下の低回転が好ましい。被研磨膜を有する半導体基板の研磨パッドへの押しつけ圧力は、研磨速度のウエハ面内均一性及びパターンの平坦性を満足するためには10~50kPaであることが好ましい。研磨している間、研磨パッドには研磨液をポンプ等で連続的に供給する。この供給量には制限はないが、研磨パッドの表面が常に研磨液で覆われていることが好ましい。

【0028】低誘電率絶縁膜にはプラズマCVD法で形 成した炭素添加酸化シリコンや、スピンコート法で形成 した水素添加あるいは炭素添加酸化シリコン、ベンゼン 環を有するポリマなどが上げられる。これらの材料の硬 度はプラズマCVD法で形成した酸化シリコンに比べて 1桁以上硬度が低いことが知られている。また、これら の材料自体、酸化シリコンに比べて比誘電率が低いが、 膜中に微細な空孔を導入し見かけの密度を低化させると とによってさらに比誘電率を下げることが可能である。 一方、膜硬度は空孔の導入量に従い低化することが知ら れており、空孔の導入量に従い膜の強度は低化する。低 誘電率絶縁材量の比誘電率は、絶縁特性の点で低ければ 低いほど望ましい。比誘電率が4以下であることが好ま しく、3以下であればより好ましい。また低誘電率絶縁 膜と金属層との密着力を向上させるため、低誘電率層と 金属層との間に酸化シリコン、窒化シリコン等の薄膜を 挿入するととも可能である。

[0029]

【実施例】以下、実施例により本発明を説明する。 実施例 1

下層の金属層まで研磨することによって、埋め込んだ金 (研磨速度評価用基板の作製) 8 インチシリコンウェハ 属層のみを残す。この際、ストッパーとなるバリアメタ ーにプラズマCVD法で酸化シリコン膜を200nm形 ル層との研磨速度比が大きければ、研磨のプロセスマー 50 成しスパッタ法でバリアメタルとしてタンタル膜を50 . (6)

10

nm形成し、続いてメッキ膜のシード層としてスパッタ 法で銅を100nm、メッキ法で銅を800nm形成 し、絶縁膜上にタンタル、銅の2層膜をもつ研磨速度評 価用基板を作製した。

(研磨特性評価用基板の作製) 8 インチシリコンウエハ ーにスピンコート法でSiLK (Dow Chemic al製)を400nm形成し、プラズマCVD法で酸化 珪素膜を100nm形成し、フォトリソグラフィー法で 幅100μm、溝深さ500nmの凹部からなる埋め込 部を交互に形成したディッシング評価部を形成した。次 にスパッタ法でバリアメタルとしてタンタル膜を50n m形成し、続いてメッキ膜のシード層としてスパッタ法 で銅を100nm、メッキ法で銅を800nm形成し、 凹凸を持つ絶縁膜上にタンタル、銅の2層膜をもつ研磨 特性評価用の基板を作製した。

(研磨液の調整)マロン酸(試薬特級) 0. 1 重量部に 水70重量部を加えて溶解し、これにベンゾトリアゾー ル0.05重量部、アミノチアゾール0.1重量部、分 子量5万のポリアクリル酸0.1重量部を加えた。最後 に過酸化水素水(試薬特級、30重量%水溶液)30重 **量部を加えて得られたものを研磨液とした。**

(研磨速度評価)上記研磨速度評価用基板と研磨液を使 用し、研磨パッドに独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹 脂を使用し、基体と支持基体との相対速度:36m/m in、研磨液流量:300ml/minは一定とし、研 磨圧力を7kPa、14kPa、21kPaの3条件で 各々1分ずつ研磨を行い、研磨圧力と研磨速度の関係を 評価した。ブランケット膜による研磨速度は7kPaで 50nm/min, 14kPar500nm/min, 21kPaで600nm/minであった。

(研磨特性評価)上記研磨特性評価用基板と研磨液を使 用し、研磨パッドに独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹 脂を用い、基体と支持基体との相対速度:36m/mi n、研磨液流量:300ml/min、研磨圧力を14 kPaの条件で2分10秒研磨を行った。研磨時間は銅 膜の残りを完全に除去するまで行った。CMP後の基体 の目視および光学顕微鏡による表面観察および触針式段 差計によるディッシングの評価を行った。目視及び光学 顕微鏡により表面観察をその結果、膜の剥離は観察され 40 ず、銅残りなく完全に研磨されていることが分かった。 触針式段差計でディッシング及びエロージョンを測定し たところ、ディッシングは100/100μmライン/ スペース部で60nmであった。

【0030】比較例1

(評価用基板の作製) 評価用基板については、研磨速度 用、研磨特性用ともに実施例1と同様にして作製したも のを用いた。

(研磨液の調整) 実施例1 においてアミノチアゾールの 量を0. 1重量部→0とし、これに伴い水の量を70→ 50

70. 1重量部とすること以外は全て同一にして、研磨 液を調整した。

(研磨速度評価)研磨圧力を21kPaで2分研磨した 以外は実施例と同様にディッシング評価用の基板を研磨 した。ブランケット膜による研磨速度は7kPaで45 nm/min, 14kPaで65nm/min, 21k Par550nm/minrant.

(研磨特性評価) 上記研磨特性評価用基板と研磨液を使 用し、研磨パッドに独立気泡を持つ発泡ポリウレタン樹 み配線形成部分と幅100μmの凸部からなるスペース 10 脂を使用し、基体と支持基体との相対速度:36m/m in、研磨液流量:300ml/min、研磨圧力を2 1kPaの条件で2分研磨を行った。研磨時間は銅膜の 残りを完全に除去するまで行った。目視及び光学顕微鏡 による表面観察の結果、ウエハ周辺部のSilKと酸化 ケイ素膜界面で剥離が生じていることが分かった。触針 式段差計でディッシングを測定したところ、ディッシン グは100/100μmライン/スペース部で70nm であった。

> 【0031】金属の酸化剤、酸化金属溶解剤、防食剤、 20 水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥離防止剤を含む C MP研磨液を用いた実施例1に対して、金属積層膜界面 剥離防止剤を含まない研磨液を用いた比較例1は、実用 的な研磨速度を得るためには20kPaより大きい研磨 圧力を要し、その結果、研磨により低誘電率絶縁膜材料 層の界面剥離が生じる。

[0032]

【発明の効果】本発明により、金属の酸化剤、酸化金属 溶解剤、防食剤、水溶性高分子、及び金属積層膜界面剥 離防止剤を含む金属用研磨液を提供することができる。 30 また、との研磨液を用いて、金属積層膜界面に働く応力 を緩和させ且つ20kPa未満の研磨圧力で平坦化しな がら基盤表面を研磨するととにより、低誘電率絶縁膜材 料層の界面剥離が生じることなく低研磨圧力で高速研磨 し、高平坦化することが可能な基板の研磨方法を適用で きる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の基板表面の凹凸平坦化例を示す説明図

【図2】本発明を実施したCMP装置例を示す図であ る。

【符号の説明】

1. S i 基板

2. 低誘電率絶材

料層

3. 酸化珪素層

4. バリアメタル

層

5. 銅層

11. ウエハホルダ

12. リテーナ

13. 半導体チップである基板

14. 銅層

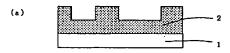
15. 研磨液供給機構

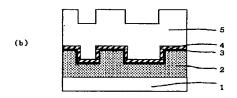
16. 金属用研磨

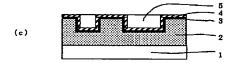
17. 研磨パッド

18. 研磨定盤

【図1】

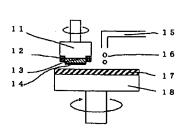






【図2】

12



フロントページの続き

(51) Int.Cl.'

)

識別記号

C09K 3/14 550

HO1L 21/306

21/3205

FΙ

C09K 3/14

5 5 0 Z

H01L 21/88

K

21/306

M

(72)発明者 安西 創

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎事業所内

Fターム(参考) 3C058 AA07 CB01 CB10 DA02 DA12

DA17

5F033 HH11 HH12 HH18 HH19 HH21

HH32 HH33 HH34 MM01 PP15

PP27 PP28 PP33 QQ09 QQ48

QQ50 RR01 RR04 RR06 RR21

RR29 SS15 SS21 WW00 WW05

XX01 XX24

5F043 AA27 BB18 DD16 FF07 GG10